

99/369262

01.11.99

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

#3

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

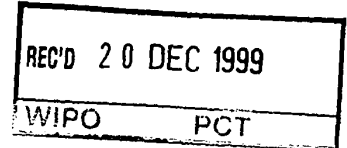
1998年12月28日

出願番号
Application Number:

平成10年特許願第373203号

出願人
Applicant(s):

大阪瓦斯株式会社



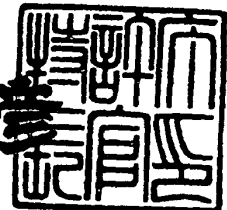
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年12月 3日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤隆彦



出証番号 出証特平11-3083864

【書類名】 特許願

【整理番号】 P98-000051

【提出日】 平成10年12月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B29C 71/00

【発明の名称】 樹脂成形体、樹脂成形体の製造方法および樹脂成形体の
処理方法

【請求項の数】 14

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町四丁目 1 番 2 号 大阪瓦斯株
式会社内

【氏名】 掛川 宏弥

【特許出願人】

【識別番号】 000000284

【氏名又は名称】 大阪瓦斯株式会社

【代表者】 野村 明雄

【代理人】

【識別番号】 100099841

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 恒彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 056421

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707808

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 樹脂成形体、樹脂成形体の製造方法および樹脂成形体の処理方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

樹脂材料からなるマトリックスと、
前記マトリックス内に分散された導電性フィラーとを含み、
電圧の印加処理が施されている、
樹脂成形体。

【請求項 2】

前記導電性フィラーが金属材料、炭素材料、金属材料がコートされた有機材料、金属材料がコートされた無機材料、炭素がコートされた有機材料、炭素がコートされた無機材料、黒鉛がコートされた有機材料および黒鉛がコートされた無機材料からなる群から選択された少なくとも一種である、請求項 1 に記載の樹脂成形体。

【請求項 3】

前記導電性フィラーが繊維状、ウイスキー状、フレーク状および粒子状のうちの少なくとも一つの形態のものである、請求項 1 または 2 に記載の樹脂成形体。

【請求項 4】

前記炭素材料が炭素繊維および黒鉛繊維のうちの少なくとも一つである、請求項 2 に記載の樹脂成形体。

【請求項 5】

前記電圧が 1,000 V 以上でありかつ前記マトリックスの絶縁破壊電圧未満である、請求項 1、2、3 または 4 に記載の樹脂成形体。

【請求項 6】

前記電圧が 10,000 V を超えかつ前記マトリックスの絶縁破壊電圧未満である、請求項 1、2、3 または 4 に記載の樹脂成形体。

【請求項 7】

体積抵抗が $10^{-2} \sim 10^{13} \Omega \text{ cm}$ である、請求項 1、2、3、4、5 または 6

に記載の樹脂成形体。

【請求項 8】

樹脂材料からなるマトリックスと、
前記マトリックス内に分散された導電性フィラーとを含み、
電圧の印加処理を施した場合の体積抵抗の減少率が $1/10$ 迄である、
樹脂成形体。

【請求項 9】

樹脂材料と導電性フィラーとを混合して成形材料を調製する工程と、
前記成形材料を所定の形状に成形する工程と、
成形された前記成形材料に対して電圧を印加する工程と、
を含む樹脂成形体の製造方法。

【請求項 10】

前記電圧が $1,000\text{ V}$ 以上でありかつ成形された前記樹脂材料の絶縁破壊電圧未満である、請求項 9 に記載の樹脂成形体の製造方法。

【請求項 11】

前記電圧が $10,000\text{ V}$ を超えかつ成形された前記樹脂材料の絶縁破壊電圧未満である、請求項 9 に記載の樹脂成形体の製造方法。

【請求項 12】

導電性フィラーを含む、樹脂材料からなる樹脂成形体を処理するための方法であって、

前記樹脂成形体に対して電圧を印加する工程を含む、
樹脂成形体の処理方法。

【請求項 13】

前記電圧が $1,000\text{ V}$ 以上でありかつ前記樹脂材料の絶縁破壊電圧未満である、請求項 12 に記載の樹脂成形体の処理方法。

【請求項 14】

前記電圧が $10,000\text{ V}$ を超えかつ前記樹脂材料の絶縁破壊電圧未満である、請求項 12 に記載の樹脂成形体の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、成形体並びにその製造方法および処理方法、特に、樹脂成形体並びにその製造方法および処理方法に関する。

【0002】

【従来技術とその課題】

樹脂材料からなる成形体は、一般に優れた電気絶縁性を示すことから、電気・電子部品分野において広く用いられている。ところが、樹脂材料そのものを成形して形成された電気・電子部品材料は、一般に高い電気絶縁性を有するために帯電し易く、塵埃の付着或いは放電により集積回路などの電子部品へダメージを与える場合がある等の不具合がある。このため、半導体製造分野等において用いられる樹脂成形体は、通常、各種の手法により微弱な導電性が付与されている。

【0003】

樹脂成形体に対して導電性を付与するための最も簡易な手法として、樹脂成形体に対して界面活性剤溶液を塗布する手法が知られている。しかし、この手法は、既に製造された樹脂成形体に対して別工程で界面活性剤溶液を別途塗布することになるため、樹脂材料の成形工程に加えて界面活性剤溶液の塗布工程が追加的に必要になる。また、このような手法により得られる樹脂成形体の導電性は、湿度の影響を受けやすく、樹脂成形体の表面が湿り易い状態（即ち、高温状態）下では所要の導電性を発揮し易いものの、湿り難い状態（即ち、乾燥状態）下では必要な導電性を発揮しにくい。さらに、この手法により得られた樹脂成形体は、塗布された界面活性剤が成形体の内部に吸収されたり摩擦によって表面から除去されてしまうことが多く、経時的な導電性の低下が避けられない。このため、このような樹脂成形体は、導電性を長期間維持するのが困難であるばかりか、除去された界面活性剤により半導体製造工程においてコンタミネーションを引き起こす可能性もある。

【0004】

このため、最近では、上述のような界面活性剤溶液の塗布による事後的な導電性付与手法に代えて、樹脂成形体そのものに当初から導電性を付与する試みがなさ

れている。ここでは、樹脂材料に対して予め導電性付与材を添加して混合または練和し、そのような樹脂材料を所要の形状に成形することにより導電性を有する樹脂成形体を実現している。この際に用いられる導電性付与材は、通常、界面活性剤などの帯電防止剤、または金属材料や炭素材料などの導電性フィラーである。

【0005】

ここで、導電性付与材として界面活性剤などの帯電防止剤を選択した場合は、帯電防止剤が徐々に樹脂成形体の内部から表面に移行するため、樹脂成形体が導電性を発現するまでに長時間を要する。また、帯電防止剤による効果は樹脂材料の種類により異なるため、樹脂材料のガラス転移温度や結晶性および樹脂材料との相溶性などを考慮しつつ樹脂材料に適した帯電防止剤を選択する必要がある。さらに、樹脂成形体の表面に移行した帯電防止剤は、上述のような塗布手法の場合と同様に、摩擦により除去されてしまうことが多く、結果的に半導体製造工程などにおいてコンタミネーションを引き起こす可能性もある。

【0006】

これに対し、導電性フィラーは、適量を樹脂材料と混合するだけで樹脂成形体に対して速やかに導電性を付与することができ、また、帯電防止剤の場合と異なり樹脂材料との組合せを考慮する必要が無い（すなわち、各種の樹脂材料に対して汎用性を有するため）、帯電防止剤を用いる場合に比べて樹脂成形体に対して安定な導電性を容易に付与することができる。

【0007】

しかしながら、導電性フィラーは帯電防止材に比べて高価であるため、樹脂材料に対する添加量が増加するに従って、樹脂成形体が割高になる。例えば、樹脂成形体に対して金属に近い導電性を付与し、電磁波に対するシールド性を高める必要がある場合は、樹脂材料に対して添加すべき導電性フィラーの量が多量になるため、そのような樹脂成形体は極めて割高になる。また、この場合は、樹脂成形体に含まれる多量の導電性フィラーが樹脂材料によって本来的に達成される各種の特性を阻害する可能性があり、また、樹脂成形体から導電性フィラーが脱落し易くなってコンタミネーションを引き起こすおそれもある。

【0008】

本発明の目的は、導電性フィラーの添加量を抑制しつつ、樹脂成形体の導電性を高めることにある。

本発明の他の目的は、導電性フィラーを含む既存の樹脂成形体について、その導電性を高めることにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明に係る樹脂成形体は、樹脂材料からなるマトリックスと、マトリックス内に分散された導電性フィラーとを含み、電圧の印加処理が施されている。ここで、導電性フィラーは、例えば、金属材料、炭素材料、金属材料がコートされた有機材料、金属材料がコートされた無機材料、炭素がコートされた有機材料、炭素がコートされた無機材料、黒鉛がコートされた有機材料および黒鉛がコートされた無機材料からなる群から選択された少なくとも一種である。また、このような導電性フィラーは、例えば、繊維状、ウイスカー状、フレーク状および粒子状のうちの少なくとも一つの形態のものである。なお、導電性フィラーとして炭素材料を用いる場合、その炭素材料は、例えば、炭素繊維および黒鉛繊維のうちの少なくとも一つである。また、印加処理時の電圧は、例えば、1,000V以上でありかつ前記マトリックスの絶縁破壊電圧未満であるか、或いは10,000Vを超えかつ前記マトリックスの絶縁破壊電圧未満である。

因みに、この樹脂成形体の体積抵抗は、例えば、 $10^{-2} \sim 10^{13} \Omega \text{ cm}$ である。

【0010】

また、本発明の他の観点に係る樹脂成形体は、樹脂材料からなるマトリックスと、マトリックス内に分散された導電性フィラーとを含み、電圧の印加処理を施した場合の体積抵抗の減少率が1/10迄である。

【0011】

本発明に係る樹脂成形体の製造方法は、樹脂材料と導電性フィラーとを混合して成形材料を調製する工程と、成形材料を所定の形状に成形する工程と、成形された成形材料に対して電圧を印加する工程とを含んでいる。ここで、印加すべき

電圧は、例えば、1,000V以上でありかつ成形された樹脂材料の絶縁破壊電圧未満であるか、或いは10,000Vを超えかつ成形された樹脂材料の絶縁破壊電圧未満である。

【0012】

本発明に係る樹脂成形体の処理方法は、導電性フィラーを含みかつ樹脂材料からなる樹脂成形体を処理するための方法であり、樹脂成形体に対して電圧を印加処理する工程を含んでいる。ここで、印加すべき電圧は、例えば、1,000V以上でありかつ樹脂材料の絶縁破壊電圧未満であるか、或いは10,000Vを超えかつ樹脂材料の絶縁破壊電圧未満である。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明の樹脂成形体は、マトリックスと、当該マトリックス内に分散された導電性フィラーとを含んでいる。

【0014】

マトリックスは、樹脂材料からなるものであって所望の形状に成形されたものである。ここで用いられる樹脂材料は、特に限定されるものではなく、公知の熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂である。

【0015】

ここで、熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂およびポリアクリルスチレン樹脂などの汎用プラスチック、アクリルブタジエンスチレン樹脂（ABS）、ポリフェニルエーテル樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ナイロン6およびナイロン6,6などのエンジニアリングプラスチック、並びにポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリスルホン樹脂、4-フッ化エチレン-エチレン共重合体樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂、4-フッ化エチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、変性ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂および液晶ポリマーなどの超エンジ

ニアリングプラスチックなどを挙げることができる。また、熱硬化性樹脂としては、例えば、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂および不飽和ポリエステル樹脂などを挙げることができる。

【0016】

一方、マトリックス中に分散されている導電性フィラーは、樹脂成形体に対して導電性を付与するために通常用いられるものであり、金属材料、炭素材料、金属材料がコートされた有機材料、金属材料がコートされた無機材料、炭素がコートされた有機材料、炭素がコートされた無機材料、黒鉛がコートされた有機材料または黒鉛がコートされた無機材料、若しくはこれらから任意に選択された2種以上のものの混合物である。ここで、金属材料としては、銀、銅、ニッケル、鉄、アルミニウム、ステンレスおよび酸化錫などを例示することができる。炭素材料としては、ポリアクリロニトリル樹脂、ピッチ、カイノール樹脂、レーヨンおよびリグニンなどの炭素前駆体を焼成して得られる炭素、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック並びに黒鉛を例示することができる。金属材料がコートされた有機材料としては、ニッケルコートされた樹脂を例示することができる。金属材料がコートされた無機材料としては、ニッケルコートマイカ、銀コートガラス、アルミコートガラス、ニッケルメッキガラスおよびニッケルメッキ炭素などを例示することができる。炭素がコートされた無機材料としては、炭素がコートされたチタン酸カリを例示することができる。

【0017】

また、上述の導電性フィラーは、粒状、フレーク状、ウイスキー状および繊維状などの各種のもの、またはこれらの任意の混合物であり、形状が特に限定されるものではない。例えば、粒状のものとしては、金属材料からなるものとして銀粉、銅粉、ニッケル粉、鉄粉、酸化錫粉を、また、金属材料がコートされた無機材料として銀コートガラスビーズを、さらに、炭素材料からなるものとしてカーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラックを挙げることができる。また、フレーク状のものとして、アルミフレークやニッケルコートマイカを挙げることができる。さらに、ウイスキー状のものとしては、炭素がコートされた無機材料として炭素がコートされたチタン酸カリウイスキーを、また、炭素材料

からなるものとして黒鉛ウイスキーを挙げることができる。さらに、繊維状のものとしては、金属材料からなるものとしてアルミニウム、銅およびステンレスなどの長繊維や短繊維を、また、金属材料がコートされた無機材料からなるものとしてアルミコートガラス繊維やニッケルメッキガラス繊維を、さらに、金属材料がコートされた有機材料からなるものとしてニッケルコートされた樹脂繊維を、さらに、炭素材料からなるものとしてポリアクリロニトリル系炭素繊維、等方性ピッチ系炭素繊維、異方性ピッチ系炭素繊維、カイノール樹脂系炭素繊維、レーヨン系炭素繊維およびリグニン系炭素繊維等の炭素繊維並びに黒鉛繊維をそれぞれ例示することができる。なお、本発明の樹脂成形体に含まれる導電性フィラーの具体的な態様の一つは、例えば、炭素材料、特に、炭素繊維および黒鉛繊維のうちの少なくとも一つである。

【0018】

本発明の樹脂成形体において、上述のマトリックス中における上述の導電性フィラーの含有量は、特に限定されるものではなく広範な範囲において任意に設定されていてもよいが、通常は、マトリックスを構成する樹脂材料により付与される樹脂成形体の各種特性（例えば、機械的強度や耐熱性等）が阻害されないように設定されているのが好ましい。

【0019】

本発明の樹脂成形体は、電圧の印加処理が施されている。この印加処理は、導電性フィラーを含みかつ成形された、上述の樹脂材料からなるマトリックスに対する処理である。

【0020】

この処理で印加される電圧は、通常、1,000V以上（好ましくは10,000V超）でありかつ樹脂成形体のマトリックス、すなわち当該マトリックスを構成する樹脂材料の絶縁破壊電圧未満に設定する。印加電圧が1,000V未満の場合は、本発明の樹脂成形体の導電性が導電性フィラーの含有割合に応じた程度の導電性以上に高まらない場合がある。逆に、印加電圧がマトリックス（樹脂材料）の絶縁破壊電圧以上の場合は、樹脂成形体が損壊してしまうおそれがある。なお、上述の絶縁破壊電圧は、各樹脂材料に固有の値であって各種の便覧など

の文献に記載されており、そのような記載内容を参考にすることができる。因みに、各種文献に示されている絶縁破壊電圧は、単位が通常MV/mで示されており、樹脂材料を用いて形成した厚さ1mの成形体についての値を想定しているため、本発明では、樹脂成形体の厚さに応じた絶縁破壊電圧値を適宜計算して考慮するのが好ましい。

【0021】

また、この処理に要する時間は特に限定されるものではないが、通常は、1～600秒程度、好ましくは5～60秒程度である。600秒を超えて電圧を印加しても、樹脂成形体の導電性は一定以上に高まらず、却って不経済である。

【0022】

次に、本発明の樹脂成形体の製造方法について説明する。

まず、上述の樹脂材料と上述の導電性フィラーとを混合し、成形材料を調製する。ここで、樹脂材料と導電性フィラーとの混合比率は、特に限定されるものではなく、広範な範囲において任意に設定することができるが、通常は使用する樹脂材料に基づく各種特性（例えば、機械的強度や耐熱性等）が阻害されないように導電性フィラーの添加量を設定するのが好ましい。

【0023】

なお、樹脂材料と導電性フィラーとの混合方法は、特に限定されるものではなく、例えば、樹脂材料に対し、公知の各種のフィーダー等を用いて導電性フィラーを供給して混練する方法を採用することができる。この際、樹脂材料は、導電性フィラーの分散性を高めるため、必要に応じて予め粘度調整されていてもよい。

【0024】

次に、得られた成形材料を所望の形状、例えば板状等に成形し、樹脂成形体を得る。ここでは、加圧成形法、射出成形法、鋳込み成形法等の公知の各種の成形法を採用することができる。

【0025】

次に、得られた樹脂成形体に対し、電圧の印加処理を施す。ここでは、通常、樹脂成形体を接地し、その樹脂成形体の上方に電極を配置して、当該電極に交流

電圧または直流電圧を印加する。因みに、電極に印加する電圧の極性は、正または負のいずれでもよいが、一般には正に設定する方が導電性の改善効果が高まり易い。

【0026】

図1に、この際に用いられる電圧印加装置の一例の概略構成を示す。図において、電圧印加装置1は、電圧印加部2と搬送装置3、すなわち搬送手段とを主に備えている。

【0027】

電圧印加部2は、電極部4と、電極部4に接続された高電圧発生装置6とを主に備えている。電極部4は、搬送装置3側が開口するハウジング5と、ハウジング5内において下方に向けて設けられた多数の針状電極からなる電極群5aとを有している。ハウジング5は、昇降装置5bにより上下方向に移動可能であり、これにより後述する樹脂成形体Mと電極群5aの先端部との間隔を調整可能に設定されている。また、ハウジング5内には、図示しないオゾン除去装置に繋がるエア吸引装置が配置されている。

【0028】

高電圧発生装置6は、交流または直流の高電圧発生装置であってスライダックまたはサイリスタレギュレーターを内蔵しており、発生可能な電圧値を調整可能に構成されておりかつ過電流防止機能を備えている。

【0029】

一方、搬送装置3は、電極部4の下方に多数の樹脂成形体Mを連続的に移送して供給するためのものであり、無端ベルト7を備えたベルトコンベア式に構成されている。無端ベルト7は、例えば金属ベルトや導電性を有する樹脂ベルトであり、接地（アース）されている。また、無端ベルト7は、例えば、一定時間毎に作動するステッピングモーター8によって駆動可能に設定されており、移送中の樹脂成形体Mを一定時間（通常は数秒～数十秒の間）電極部4の下方に止めることができる。なお、ステッピングモーター8は、樹脂成形体Mに対して電圧の印加処理を施すべき時間に応じて作動タイミングが変更可能に設定されている。

【0030】

また、ステッピングモーター8は、制御装置9を介して電圧印加部2の高電圧発生装置6に接続されている。この制御装置9は、ステッピングモーター8が樹脂成形体Mを電極部4の下方に移送したときに電気信号（制御信号）を電圧印加部2に送り、高電圧発生装置6を一定時間作動させるように設定されている。

【0031】

このような電圧印加装置1を用いて樹脂成形体Mに対して電圧の印加処理を施す場合は、先ず、電圧印加部2の高電圧発生装置6を作動させ、そのスライダックまたはサイリスタレギュレーターを操作して発生電圧、すなわち樹脂成形体Mに対する印加電圧を設定する。ここで設定する電圧値は、通常、上述の通り1,000V以上（好ましくは10,000V超）でありかつ樹脂成形体Mを構成する樹脂材料の絶縁破壊電圧未満である。

【0032】

また、搬送装置3のステッピングモーター8を作動させ、無端ベルト7上に載置された多数の樹脂成形体Mを連続的にかつ順に電極部4の下方に移送する。ステッピングモーター8の作動により、樹脂成形体Mが電極部4の下方に移送されると、制御装置9が高電圧発生装置6に対して作動指令を送る。これにより、電極部4の下方に配置された樹脂成形体Mには、予め設定しておいた高電圧発生装置6からの高電圧が一定時間、すなわち、ステッピングモーター8の上述の停止時間の間、電極群5aにより印加される。この電圧印加時に発生するオゾンは、ハウジング5からエア吸引装置により吸引され、オゾン除去装置により処理される。

【0033】

ステッピングモーター8が次に作動すると、電圧の印加処理が施された樹脂成形体Mは無端ベルト7により電極部4外（図の右方）に移送され、電極部4の下方には処理された樹脂成形体Mの次に位置する樹脂成形体Mが続けて配置される。これにより、電圧印加装置1は、多数の樹脂成形体Mに対し、連続的にかつ順に電圧の印加処理を施すことができることになる。

【0034】

上述のような電圧の印加処理時において、電極群5aの先端部と樹脂成形体M

との間隔は、昇降装置 5 b によってハウジング 5 の上下方向の位置を調整することにより、電圧の印加環境、印加電圧値、樹脂成形体の種類や形状および樹脂成形体中に含まれる導電性フィラーの種類や量などに応じて適宜設定するのが好ましい。例えば、空気中において 30,000 V の電圧を印加する場合、当該間隔は、通常、20~100 mm、好ましくは 30~50 mm の範囲に設定される。この間隔が 20 mm 未満の場合は、過電流が流れ易くなるおそれがある。逆に、100 mm を超えると、電圧の印加処理による効果が殆ど発現しなくなる可能性がある。

【0035】

なお、上述の電圧印加装置 1 は、樹脂成形体 M に対して電圧を印加するための電極群 5 a として多数の針状電極からなるものを用いているが、当該電極群 5 a は、多数の半球状の電極や複数の平板状電極からなるものであってもよい。また、電極群 5 a に代えて、樹脂成形体 M の形状（大きさ）に合わせた 1 枚の平板状電極を用いた場合も本発明を同様に実施することができる。

【0036】

また、上述の電圧印加装置 1 では、無端ベルト 7 側を接地し、それによって電極群 5 a から樹脂成形体 M に対して電圧を印加しているが、高電圧発生装置 6 に接続された、一对の平板状の電極間または多数の針状電極等かなる一对の電極群間に無端ベルト 7 によって搬送される樹脂成形体 M を非接触状態で挟み込むように構成した場合も本発明を同様に実施することができる。

【0037】

さらに、電圧印加装置 1 の高圧発生装置 6 は、例えば、高圧パルス発生器や衝撃電圧発生装置などを転用して構成することもできる。

【0038】

以上の工程を経て得られる本発明の樹脂成形体は、樹脂材料からなるマトリックス内に導電性フィラーが分散された他の樹脂成形体と比較した場合、そこに含まれる導電性フィラー量からは通常達成しにくい高い導電性（低電気抵抗値）を示す。具体的には、導電性フィラーの含有量がそれよりも数重量%（通常は 3~5 重量%程度）多い樹脂成形体と同等の導電性を発揮し得る。

【0039】

樹脂成形体は、通常、導電性フィラー同士が接触する確率的な量の導電性フィラーを含まない限り導電性を発現しないのであるが、それにも拘わらず本発明の樹脂成形体が上述のような高い導電性を発揮する理由は、例えば、次のように考えることができる。樹脂材料からなるマトリックス内に導電性フィラーが分散された樹脂成形体においては、導電性フィラーと、その間に存在するマトリックス（すなわち樹脂材料）とから構成される多数の、若しくは無数のコンデンサの集合体が内部に形成されているものと考えられる。本発明の樹脂成形体は、電圧の印加処理が施されているため、このようなコンデンサを構成する導電性フィラー間においてマトリックスの絶縁破壊が生じ、その結果、電流の通路が形成されて導電性が高まっているものと推察される。

【0040】

このため、本発明の樹脂成形体は、高価な導電性フィラーの添加量を抑制しつつ、そのような導電性フィラーの添加量では通常達成できない高い導電性を発揮することができる。したがって、この樹脂成形体は、同等の導電性を発揮する他の樹脂成形体に比べて安価に提供することができる。

【0041】

本発明の樹脂成形体は、このような特有の効果を発揮する結果、導電性フィラーを含むこれまでの樹脂成形体では達成しにくかった電気抵抗値を実現することもできる。例えば、導電性フィラーとして炭素繊維を用いる場合、樹脂材料に対するその添加量を徐々に増加させて行くと、それに伴って樹脂成形体の導電性は徐々に高まって行く（電気抵抗値は低下して行く）が、ある一定の添加量を超えると、添加量ごく僅かに変化しただけで樹脂成形体の導電性が極端に高まってしまい（すなわち、電気抵抗値が極端に小さくなってしまい）、樹脂成形体の体積抵抗を半導体製造分野において一般に求められている $10^5 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の範囲に設定するのが極めて困難なことが知られている。本発明の樹脂成形体は、このような現象を発現する炭素繊維のような導電性フィラーを用いる場合であっても、その添加量と導電性との関係が緩やかに変化する範囲内でその添加量を設定するだけで、その添加量により通常期待される導電性よりも高い導電性を

実現することができるので、体積抵抗を $10^5 \sim 10^{12} \Omega \text{ cm}$ 程度の範囲、若しくは $10^{-2} \sim 10^{13} \Omega \text{ cm}$ の範囲に設定するのが比較的容易になる。

【0042】

なお、本発明の樹脂成形体は、上述のような導電性フィラーによる導電性が付与されているため、帯電防止や埃の付着防止が求められる分野、例えば半導体製造用治具、ICトレイ、キャリアなどの各種の用途に利用することができる。

【0043】

本発明の樹脂成形体を製造するために用いた上述の電圧印加装置1は、導電性フィラーを含む樹脂材料からなる既存の樹脂成形体を処理するために用いることもできる。この場合は、既存の樹脂成形体を搬送装置3により搬送し、電圧印加部2の電極部4において上述と同様の印加電圧、すなわち、1,000V以上であり（好ましくは10,000V超であり）かつ当該樹脂成形体を構成する樹脂材料の絶縁破壊電圧未満の印加電圧で当該樹脂成形体に対して電圧の印加処理を施す。この結果、当該既存の樹脂成形体は、処理前に示していた導電性よりも高い導電性を示すようになる。

【0044】

本発明の樹脂成形体および本発明の処理方法により処理された樹脂成形体は、外観形態等において他の樹脂成形体と特に異なることが無いため、外観形態に基づいて他の樹脂成形体から識別するのは困難であるが、例えば次のような方法で他の樹脂成形体から判別することができる。

【0045】

（方法1）

予め表面抵抗が測定された樹脂成形体に対して熱重量分析を実施し、当該樹脂成形体に含まれる導電性フィラーの量と種類を推測する。そして、予め測定された樹脂成形体の表面抵抗が、熱重量分析結果から推測された導電性フィラーの種類と量とでは通常達成できないレベルである場合（すなわち、通常達成できる表面抵抗よりも小さい場合）、当該樹脂成形体は、本発明の樹脂成形体または本発明の処理方法により処理された樹脂成形体であると判定することができる。

【0046】

樹脂成形体に対して熱重量分析を実施する際は、通常、空気中において10℃/分程度の昇温速度で室温から1,000℃まで樹脂成形体を加熱し、その間の重量変化を調べる。加熱後の樹脂マトリックスが炭素を残さない場合、熱重量分析時における樹脂成形体の加熱は、窒素等の不活性ガス中で実施することもできる。

【0047】

図2に、15重量%の炭素繊維と15重量%のセリサイト（無機フィラー）を含む、表面抵抗が $1.4 \times 10^3 \Omega/\square$ のポリスルホン樹脂（加熱処理後に炭素を残す樹脂）からなる樹脂成形体についての熱重量分析結果を示す。図において、637.6～763.5℃の範囲で14.4%の重量減少が認められ、これは樹脂成形体に含まれる炭素繊維の量と略一致していることがわかる。また、800℃での残留分は略15%であり、これは樹脂成形体に含まれるセリサイトの量と略一致していることがわかる。このような熱重量分析結果により、分析対象である樹脂成形体は、約15重量%の炭素材料系導電性フィラーと、約15重量%の無機フィラーとを含むことがわかる。

【0048】

図みに、549.5～637.6℃の範囲における29.5%の重量減少は、樹脂成形体のマトリックスを構成するポリスルホン樹脂の炭化によるものであり、燃焼速度が炭素繊維や他の炭素材料系の導電性フィラーに比べて著しく速いため、導電性フィラーである炭素繊維に起因するものでないことが容易に判別できる。

【0049】

なお、樹脂成形体に含まれる導電性フィラーが金属材料系のものである場合は、その導電性フィラーの酸化による重量増加が観測されることになる。したがって、熱重量分析結果において重量増加が認められた場合は、樹脂成形体が金属材料系の導電性フィラーを含んでいるものと推測することができる。

【0050】

なお、この方法は、熱重量分析に代えてESCA（エレクトロスペクトロスコピーフォーケミカルアナリシス）やEPMA（エレクトロンプローブマイクロ

アナライザー)を用いた分析を実施して樹脂成形体中に含まれる導電性フィラーの種類や量を推測した場合も同様に実施することができる。

【0051】

(方法2)

樹脂成形体に対して上述のような電圧の印加処理を施し、その前後における樹脂成形体の電気抵抗値の変化を調べる。本発明の樹脂成形体および本発明の処理方法により処理された樹脂成形体は、既に電圧の印加処理が施されたものであるため、再度同様の処理を施しても電気抵抗値が殆ど変化せず、仮に変化したとしてもその変化量は通常元の電気抵抗値の $1/10$ 迄である。これに対し、本発明のものとは異なる樹脂成形体は、上述のような電圧の印加処理を施すと、その電気抵抗値が大幅に低下(通常は一桁以上低下)する。したがって、このような電圧の印加処理により、樹脂成形体が本発明の樹脂成形体または本発明の処理方法により処理された樹脂成形体であるか否かを判別することができる。

【0052】

(方法3)

樹脂成形体をアセトンや水で十分洗浄し、洗浄の前後の表面抵抗を比較する。本発明の樹脂成形体および本発明の処理方法により処理された樹脂成形体は、表面抵抗が洗浄の前後で変化しにくい。他の樹脂成形体、特に、界面活性剤を用いて導電性が付与された樹脂成形体は、洗浄後の表面抵抗が著しく高くなる。したがって、樹脂成形体の洗浄前後の表面抵抗を測定することにより、樹脂成形体が本発明の樹脂成形体または本発明の処理方法により処理された樹脂成形体であるか否かを判別することができる。

【0053】

【実施例】

実施例1

平均繊維径が $13\mu\text{m}$ でありかつ平均アスペクト比が54のピッチ系炭素短繊維(株式会社ドナックの商品名“ドナカーボS244”)からなる、繊維群電気抵抗値が $1.03\Omega\text{cm}$ の繊維群(導電性フィラー)を用意した。

【0054】

ここで、繊維群電気抵抗値とは、繊維群を構成する個々の炭素短繊維の電気抵抗値ではなく、多数の炭素短繊維からなる繊維群全体としての電気抵抗値であり、次のようにして求められるものをいう。まず、中心部に直径0.8 cmの貫通孔を有する電気絶縁体を用意し、その貫通孔の一端を銅製の電極で封止する。そして、貫通孔内に0.5 gの繊維群を充填し、貫通孔の他端から銅製の押し棒を挿入して 20 kgf/cm^2 の圧力を加えて繊維群を高さ $x \text{ cm}$ の円柱状に成形する。この状態で電極と押し棒との間に測定器を接続し、貫通孔内で圧縮された繊維群の電気抵抗値を測定する。繊維群電気抵抗値は、測定された電気抵抗値に繊維群の成形体の端面の面積（すなわち、 $0.4^2 \pi \text{ cm}^2$ ）を掛け、その値を高さ $x \text{ cm}$ で割ると体積抵抗値（ $\Omega \text{ cm}$ ）として求めることができる。なお、繊維群の電気抵抗値を測定する際に用いられる測定器は、ブランク時の電気抵抗値、すなわち、電極と押し棒とを直接に接触させた場合の電気抵抗値をキャンセルできるものが好ましく、例えば、アドバンテスト株式会社のデジタルマルチメーター“R6552”を挙げることができる。以下、繊維群電気抵抗値と言う場合は、このようにして求めた繊維群の体積抵抗値を言うものとする。

【0055】

次に、樹脂材料であるアクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体樹脂（東レ株式会社の商品名“トヨラック100”）に対して上述の繊維群をフィーダーを用いて供給して混合し、繊維群を含む樹脂材料からなるペレット（成形材料）を調製した。なお、繊維群の混合割合は、ペレットの重量の11重量%になるよう設定した。

【0056】

このペレットを、樹脂温度 240°C 、射出圧力 $1,200 \text{ kg/cm}^2$ および金型温度 60°C の条件で住友重機械工業株式会社製のPROMAT射出成形機を用いて成形し、直径50 mm、厚さ3 mmの円板、すなわち樹脂成形体を得た。得られた円板の表面に銀ペーストを用いて一对の電極を形成し、当該電極間の電気抵抗を測定して円板の表面抵抗（ Ω/\square ）を求めたところ、 $4 \times 10^{14} \Omega/\square$ であった。なお、以下、「表面抵抗」と言う場合は、このようにして測定した抵抗を言うものとする。

【0057】

次に、接地されたプレート上に得られた円板を載置し、当該円板の上方に多数の針状電極からなる電極群を配置した。なお、プレートと電極群との間隔は20mmに設定し、電極群が円板に直接触れないようにした。そして、電極群に対し、その極性がプラスになるよう10,000Vの直流電圧を10秒間印加した。このようにして電圧の印加処理が施された円板（本発明に係る樹脂成形体）の表面抵抗は $1.4 \times 10^8 \Omega/\square$ であり、電圧の印加処理前に比べて大幅に低下していることが確認された。

【0058】

実施例2

繊維群を、平均繊維径が $12 \mu\text{m}$ でありかつ平均アスペクト比が250の等方性ピッチ系炭素短繊維（大阪瓦斯株式会社の商品名“Xylus GC03J401”）からなる、繊維群電気抵抗値が $0.08 \Omega\text{cm}$ のものに変更し、また、その混合割合を10重量%に変更した点を除き、実施例1の場合と同様の成形過程を経て円板を得た。得られた円板の表面抵抗は $3.4 \times 10^{14} \Omega\text{cm}$ であった。

【0059】

次に、得られた円板に対して実施例1の場合と同様にして電圧の印加処理を施し、その後再度表面抵抗を測定したところ、 $3.4 \times 10^6 \Omega\text{cm}$ に低下していることが確認された。

【0060】

実施例3

繊維群を、平均繊維径が $12 \mu\text{m}$ でありかつ平均アスペクト比が250のピッチ系炭素短繊維（大阪瓦斯株式会社の商品名“Xylus GC03J431”）からなる、繊維群電気抵抗値が $0.08 \Omega\text{cm}$ のものに変更し、また、その混合割合を10重量%に変更し、さらに、樹脂材料をポリフェニレンオキサイド樹脂（日本ゼネラルエレクトリック株式会社の商品名“ノリルPPO534”）に変更して、実施例1の場合と同様の成形過程を経て円板を得た。得られた円板の表面抵抗は $2.4 \times 10^{14} \Omega\text{cm}$ であった。

【0061】

この円板に対して実施例1の場合と同様にして電圧の印加処理を施し、その後再度表面抵抗を測定したところ、 $2.6 \times 10^7 \Omega \text{cm}$ に低下していることが確認された。なお、参考のため、この実施例で得られた円板に対する電圧の印加処理時間を40秒に延長したところ、表面抵抗は $2.6 \times 10^7 \Omega \text{cm}$ のままであり、電圧の印加処理時間を延長しても表面抵抗は一定以上に減少しないことが分かった。

【0062】

実施例4

樹脂材料であるポリフェニレンオキサイド樹脂（日本ゼネラルエレクトリック株式会社の商品名“ノリルPPO534”）に対し、平均繊維径が $7 \mu\text{m}$ でありかつ平均アスペクト比が857のポリアクリロニトリル系炭素短繊維（三菱レーヨン株式会社の商品名“パイロフィル”）からなる、繊維群電気抵抗値が $0.06 \Omega \text{cm}$ の繊維群を実施例1の場合と同様にして混合し、繊維群の混合割合が異なる数種類のペレットを得た。なお、繊維群の混合割合は、ペレットの重量の6～12重量%の範囲内で設定した。

【0063】

得られた数種類のペレットから実施例1の場合と同様の成形過程を経て数種類の円板を製造し、それらの表面抵抗を測定した結果を図3に示す。また、各円板に対して実施例1の場合と同様に電圧の印加処理を施し、その後の表面抵抗を測定した結果を併せて図3に示す。

【0064】

図3から、電圧の印加処理が施された円板は、それに比べて繊維群の含有量が数重量%多い、電圧の印加処理が施されていない円板と同等の表面抵抗を示すことが分かる。これより、電圧の印加処理が施された円板は、繊維群の添加量を抑制してコスト低減を図りながら、当該繊維群の添加量では通常達成できない表面抵抗を実現できることが分かる。

【0065】

実施例5

実施例4において繊維群の混合割合が6重量%に設定されたペレットを用いて形成された円板について、プレートと電極群との間隔を40mmに、また、印加電圧を30,000Vにそれぞれ変更した点を除いて実施例1の場合と同様に電圧の印加処理を施し、その後の表面抵抗を測定したところ、 $1 \times 10^{12} \Omega / \square$ であった。

【0066】

また、この円板について熱重量分析を実施した結果を図4に示す。この熱重量分析結果は、熱重量分析器としてセイコーインスツルメント株式会社の商品名“TG/DTA32”を用い、分析条件を測定温度範囲=20~1,000℃、昇温速度=10℃/分および空気流量=200.0ml/分にそれぞれ設定して得られたものである。この熱重量分析結果は、円板中の繊維群重量が5.8重量%であることを示しており、この値は、円板を製造する際に用いた繊維群の混合割合と概ね一致している。

【0067】

実施例6

繊維群を、平均繊維径が $12 \mu\text{m}$ でありかつ平均アスペクト比が250の等方性ピッチ系炭素短繊維（大阪瓦斯株式会社の商品名“Xylus GC03J401”）からなる、繊維群電気抵抗値が $0.08 \Omega \cdot \text{cm}$ のものに変更した点を除いて実施例4の場合と同様に円板を製造し、その円板について電圧の印加処理を実施する前後の表面抵抗を調べた。結果を図5に示す。図5から、電圧の印加処理が施された円板は、それに比べて繊維群の含有量が数重量%多い、電圧の印加処理が施されていない円板と同等の表面抵抗を示すことが分かる。これより、電圧の印加処理を施された円板は、繊維群の添加量を抑制してコスト低減を図りながら、当該繊維群の添加量では通常達成できない表面抵抗を実現できることが分かる。

【0068】

実施例7~11

樹脂材料であるポリプロピレン樹脂（日本ポリケム株式会社の商品名“ノバテックBC3B”）に対し、平均繊維径が $7 \mu\text{m}$ でありかつ平均アスペクト比が8

57のポリアクリロニトリル系炭素短繊維（三菱レーヨン株式会社の商品名”パイロフィル”）からなる、繊維群電気抵抗値が $0.06\Omega\text{cm}$ の繊維群を実施例1の場合と同様にして混合し、ペレットを得た。なお、繊維群の混合割合は、ペレットの重量に対して表1に示す通りになるよう設定した。

【0069】

得られたペレットから実施例1の場合と同様の成形過程を経て円板を製造し、その表面抵抗を測定した。また、得られた円板に対して実施例1の場合と同様に電圧の印加処理を施し、その後の表面抵抗を測定した。結果を表1に示す。

【0070】

また、電圧の印加処理前の円板について熱重量分析を実施した結果を図6～図10に示す。この熱重量分析結果は、熱重量分析器としてセイコーインスツルメント株式会社の商品名“TG/DTA32”を用い、分析条件を測定温度範囲＝ $20\sim 1,000^{\circ}\text{C}$ 、昇温速度＝ $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ および空気流量＝ $200.0\text{ml}/\text{分}$ にそれぞれ設定して得られたものである。なお、実施例と図との対応関係および熱重量分析結果から得られた円板中の繊維群重量は、表1に示す通りである。この熱重量分析結果は、円板を製造する際に用いた繊維群の混合割合と概ね一致していることが分かる。

【0071】

【表1】

表 1

実施例	繊維群の混合割合 (重量%)	表面抵抗 (Ω/\square)		熱分析結果	
		印加処理前	印加処理後	対応図	繊維群量 (重量%)
7	6	4×10^{14}	7×10^{13}	図6	6.1
8	7	8×10^{13}	5×10^7	図7	6.9
9	8	7×10^{13}	2×10^6	図8	7.8
10	9	4×10^5	5×10^4	図9	8.7
11	10	2×10^4	9×10^3	図10	9.2

【0072】

実施例11

実施例7において得られた円板について、プレートと電極群との間隔を40mmに、また、印加電圧を30,000Vにそれぞれ変更した点を除いて実施例1の場合と同様に電圧の印加処理を施し、その後の表面抵抗を測定したところ、 $6 \times 10^9 \Omega/\square$ であった。

【0073】

実施例12

実施例8において得られた円板について、プレートと電極群との間隔を40mmに、また、印加電圧を30,000Vにそれぞれ変更した点を除いて実施例1の場合と同様に電圧の印加処理を施し、その後の表面抵抗を測定したところ、 $4 \times 10^5 \Omega/\square$ であった。

【0074】

実施例13

電極群の極性がマイナスになるよう設定した点を除いて実施例12の場合と同様に実施例8において得られた円板を印加処理したところ、印加処理後の表面抵抗は $8 \times 10^6 \Omega / \square$ であった。

【0075】

実施例14

平均繊維径が $13 \mu m$ 、平均アスペクト比が8.5および体積抵抗が $1.2 \Omega cm$ のピッチ系炭素短繊維（株式会社ドナックの商品名“ドナカーボS249”）に対して無電解ニッケルメッキを施し、厚さが約 $0.2 \mu m$ のニッケルメッキ層を形成した。これにより、ニッケルメッキ層を有する炭素繊維からなる、繊維群電気抵抗値が $0.09 \Omega cm$ の繊維群（導電性フィラー）を得た。

【0076】

得られた繊維群と樹脂材料であるポリプロピレン樹脂（日本ポリケム株式会社の商品名“ノバテックBC3B”）とを用い、実施例1の場合と同様にして円板を製造した。なお、ペレット中における繊維群の含有量は、15重量%に設定した。得られた円板は、表面抵抗が $9.8 \times 10^{14} \Omega / \square$ であり、また、実施例1と同じ電圧印加処理後の表面抵抗が $2.4 \times 10^{11} \Omega / \square$ であった。

【0077】

実施例15

繊維群の含有量を25重量%に変更した点を除いて実施例14と同様の円板を得た。この円板について、電圧の印加処理前の表面抵抗、実施例1と同じ電圧印加処理後の表面抵抗および電圧の印加条件を実施例11の場合と同様に変更して実施した電圧印加処理後の表面抵抗を測定したところ、それぞれ $3.8 \times 10^{15} \Omega / \square$ 、 $6.2 \times 10^6 \Omega / \square$ および $5.6 \times 10^5 \Omega / \square$ であった。

【0078】

実施例16

樹脂材料であるポリフェニレンオキサイド樹脂（日本ゼネラルエレクトリック株式会社の商品名“ノリルPPO534”）に対し、平均繊維径が $12 \mu m$ であ

りかつ平均アスペクト比が250のピッチ系炭素短繊維（大阪瓦斯株式会社の商品名“Xylus GCA03J431”）からなる、繊維群電気抵抗値が6080Ωcmの繊維群を実施例1の場合と同様にして混合し、繊維群の混合割合が17重量%のペレットを得た。

【0079】

得られたペレットから実施例1の場合と同様の成形過程を経て円板を製造し、その円板について電圧の印加処理前、実施例1の場合と同じ電圧印加処理後および電圧の印加条件を実施例11の場合と同様に変更して実施した電圧印加処理後の表面抵抗を測定したところ、それぞれ $3 \times 10^{10} \Omega / \square$ 、 $5 \times 10^8 \Omega / \square$ および $5 \times 10^8 \Omega / \square$ であった。

【0080】

この結果より、電圧の印加処理が施された樹脂成形体の表面抵抗は、その樹脂成形体に含まれる繊維群の繊維群電気抵抗値により規制されることが分かる。同時に、この結果より、樹脂成形体に対する電圧の印加処理により樹脂成形体の電気抵抗値が低下するのは、樹脂材料からなるマトリックスによる導電性フィラー間の微少絶縁部の絶縁破壊により達成されるものと推察することができる。

【0081】

【発明の効果】

本発明の樹脂成形体は、電圧の印加処理が施されているため、同量の導電性フィラーを含む他の樹脂成形体に比べて高い導電性を示し得る。

【0082】

本発明に係る樹脂成形体の製造方法は、導電性フィラーを含みかつ成形された成形材料に対して電圧を印加しているため、従来の製造方法により同量の導電性フィラーを用いて製造された樹脂成形体に比べて高い導電性を示す樹脂成形体を実現し得る。

【0083】

本発明に係る樹脂成形体の処理方法によれば、導電性フィラーを含む既存の樹脂成形体の導電性を容易に高めることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の樹脂成形体を製造するために用いられる電圧印加装置の概略構成図。

【図 2】

樹脂成形体の一例について実施した熱重量分析の結果を示す図。

【図 3】

実施例 4 で得られた円板について、繊維群の含有量と表面抵抗との関係を電圧印加処理前後のそれぞれについて示したグラフ。

【図 4】

実施例 4 で得られた円板のうち、繊維群の含有量が 6 重量%に設定されているものの熱重量分析結果を示す図。

【図 5】

実施例 5 で得られた円板について、繊維群の含有量と表面抵抗との関係を電圧印加処理前後のそれぞれについて示したグラフ。

【図 6】

実施例 7 で得られた円板の熱重量分析結果を示す図。

【図 7】

実施例 8 で得られた円板の熱重量分析結果を示す図。

【図 8】

実施例 9 で得られた円板の熱重量分析結果を示す図。

【図 9】

実施例 10 で得られた円板の熱重量分析結果を示す図。

【図 10】

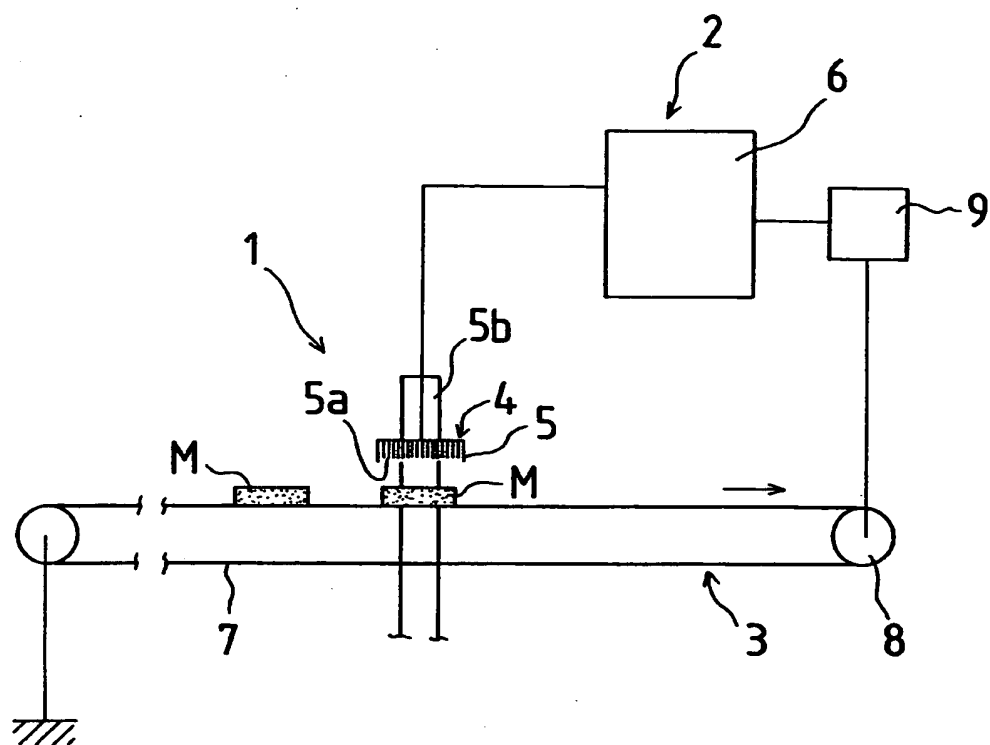
実施例 11 で得られた円板の熱重量分析結果を示す図。

【符号の説明】

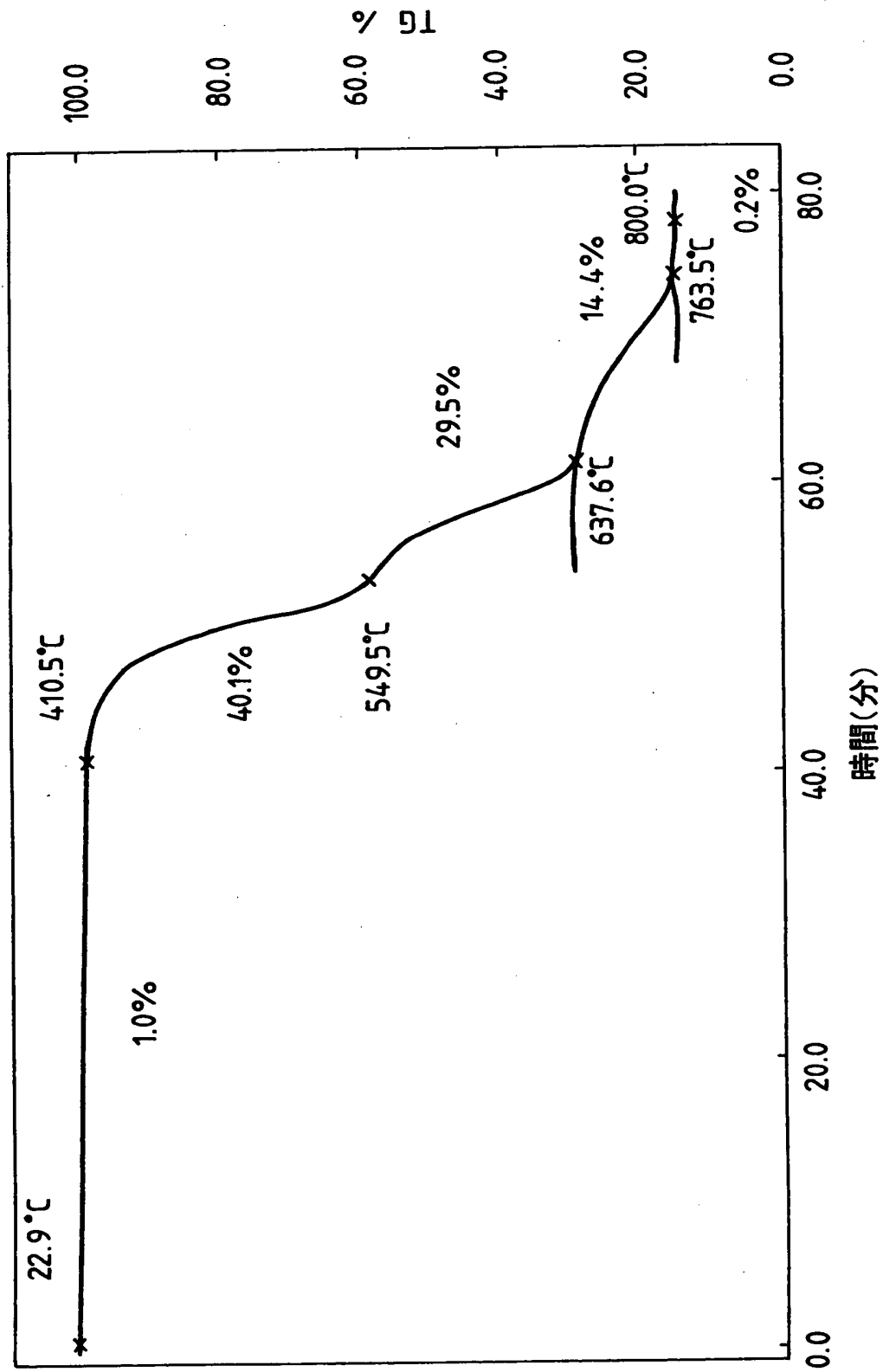
- 1 電圧印加装置
- 4 電極部
- 6 高電圧発生装置
- M 樹脂成形体

【書類名】 図面

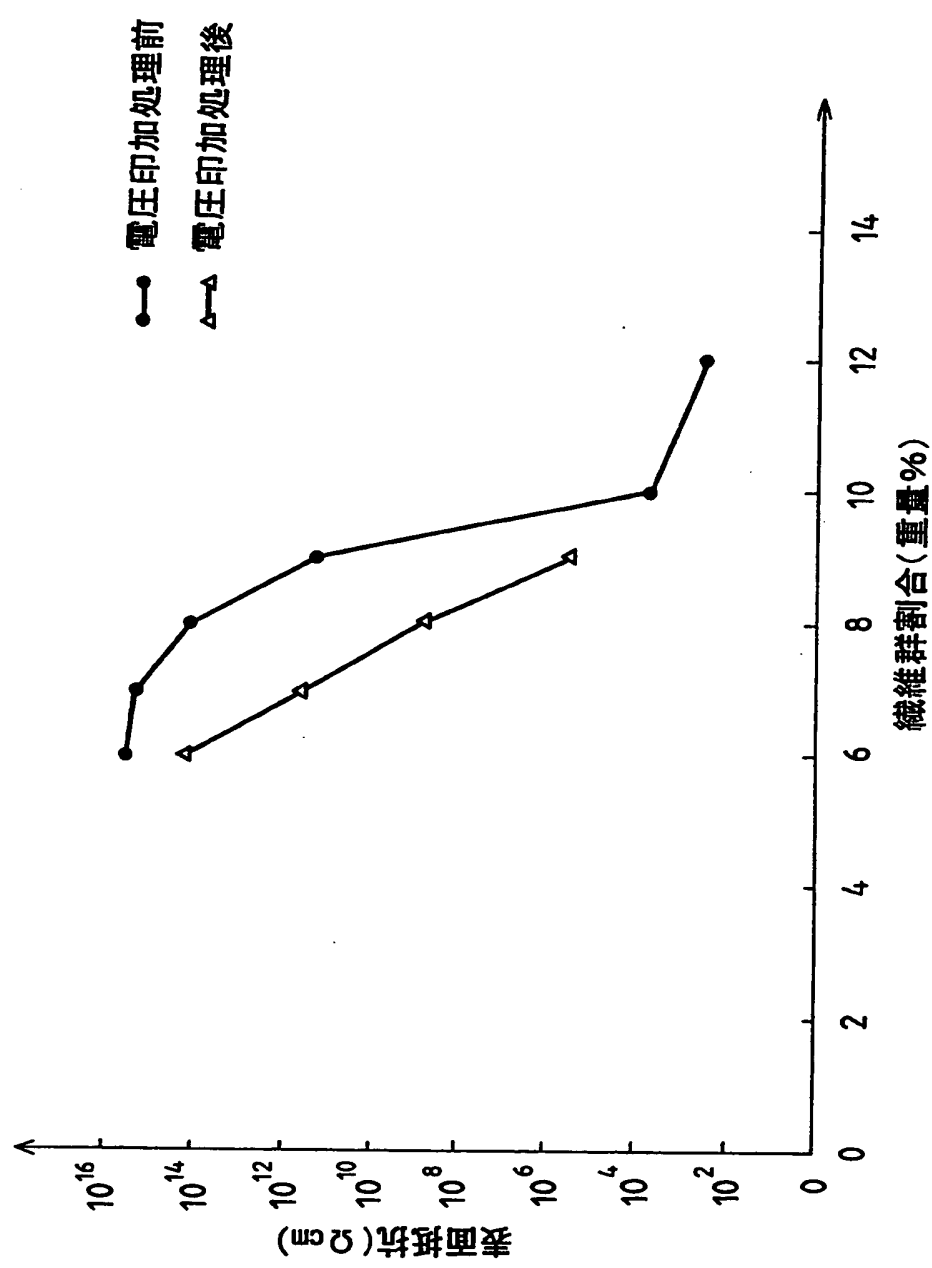
【図 1】



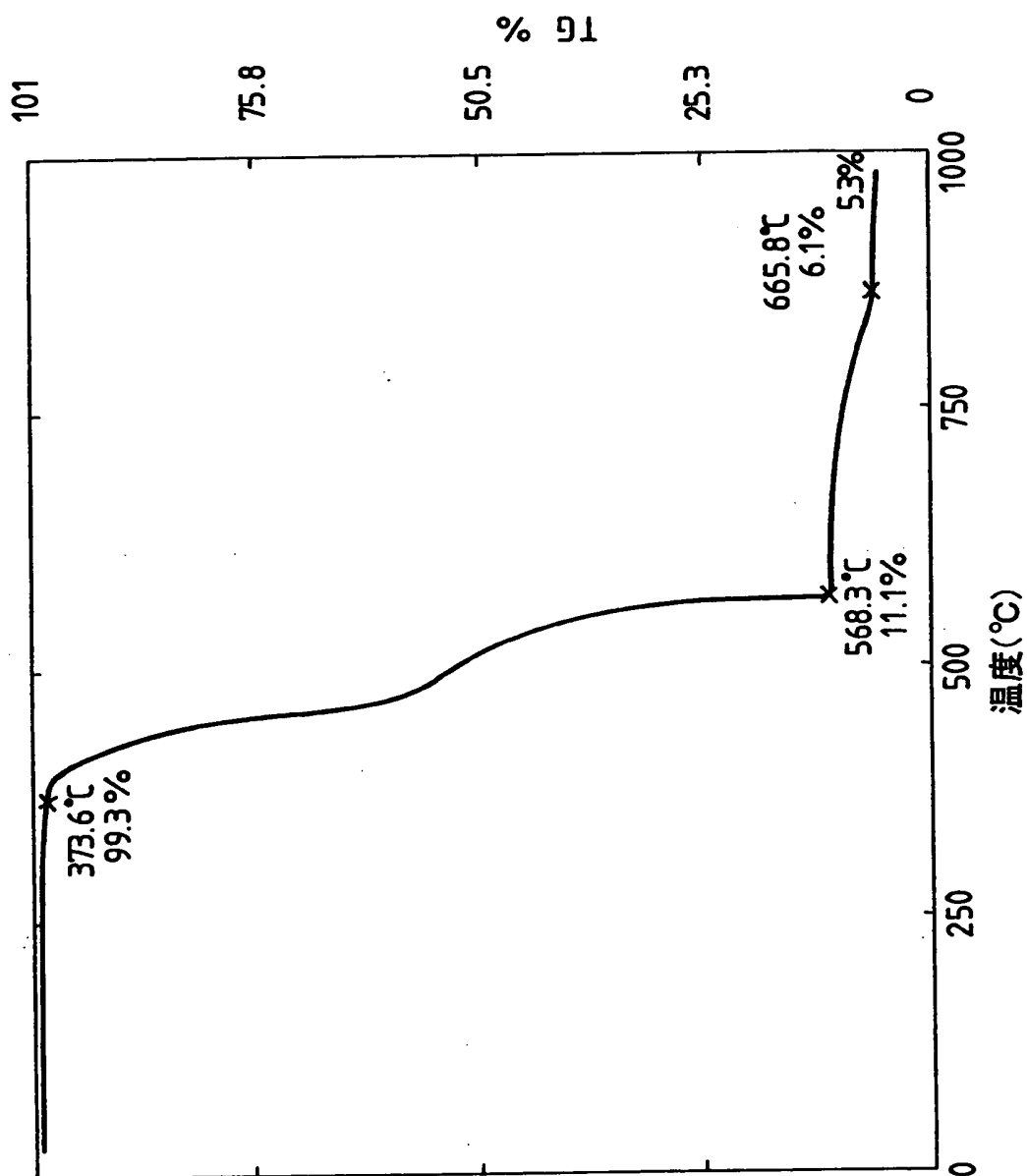
【図 2】



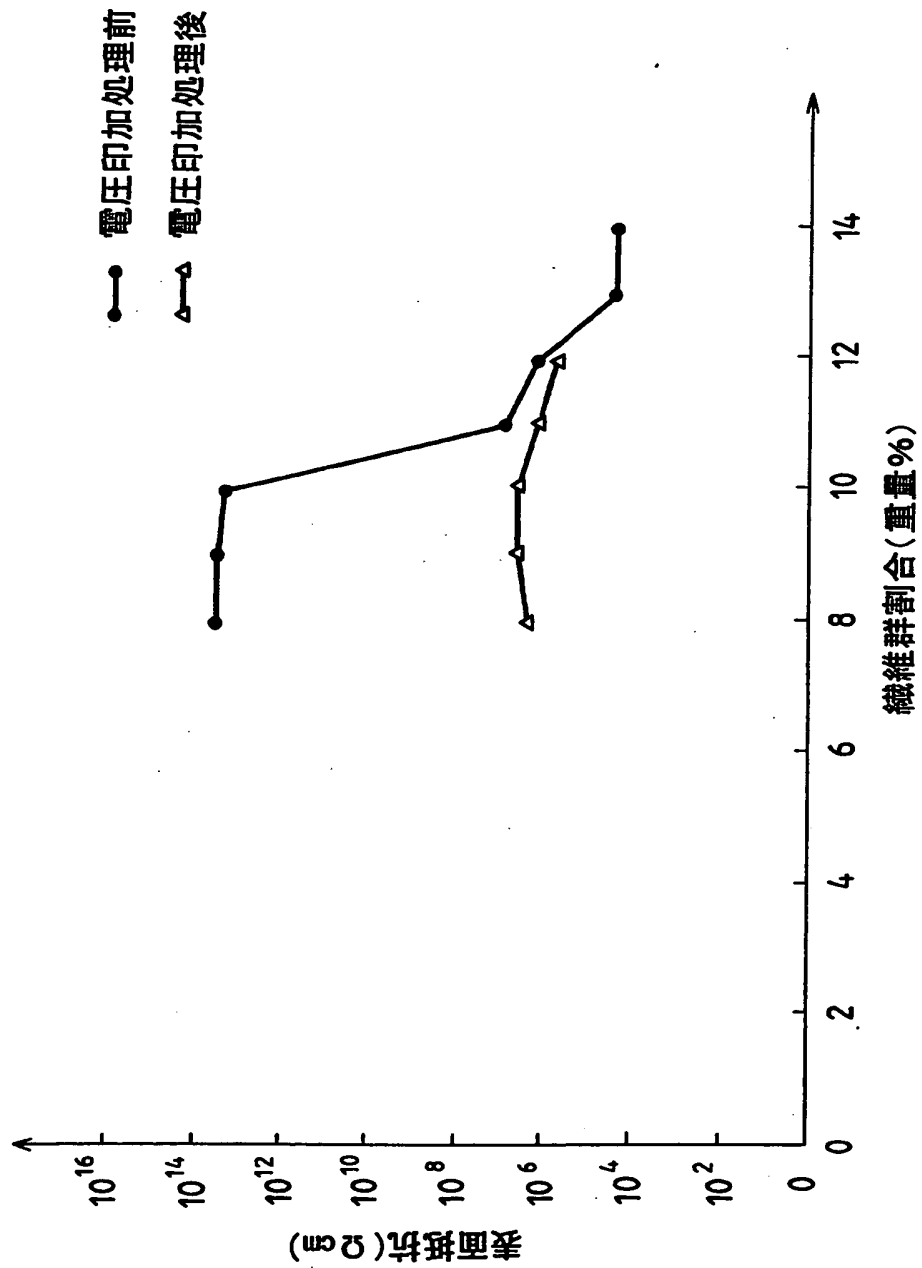
【图 3】



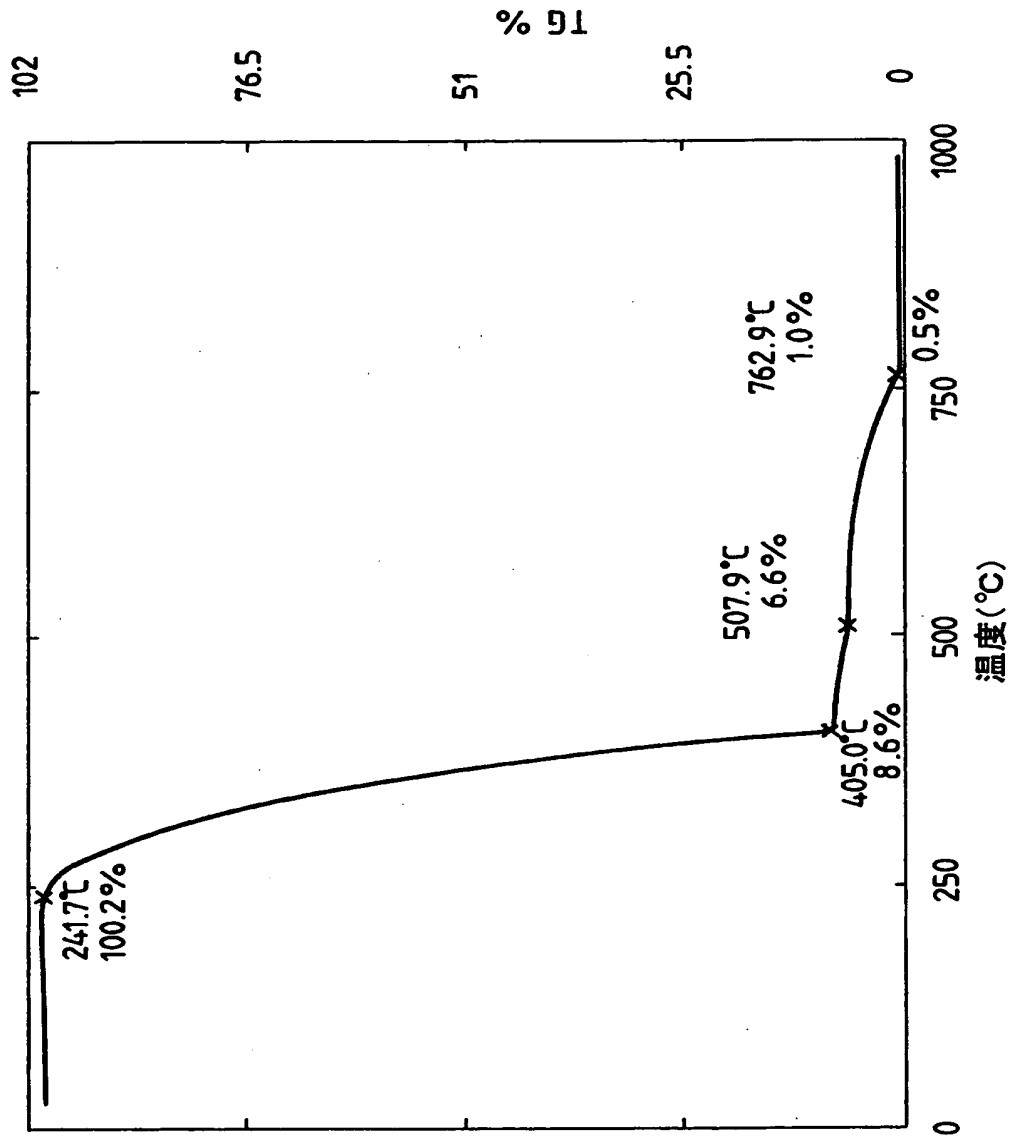
【図 4】



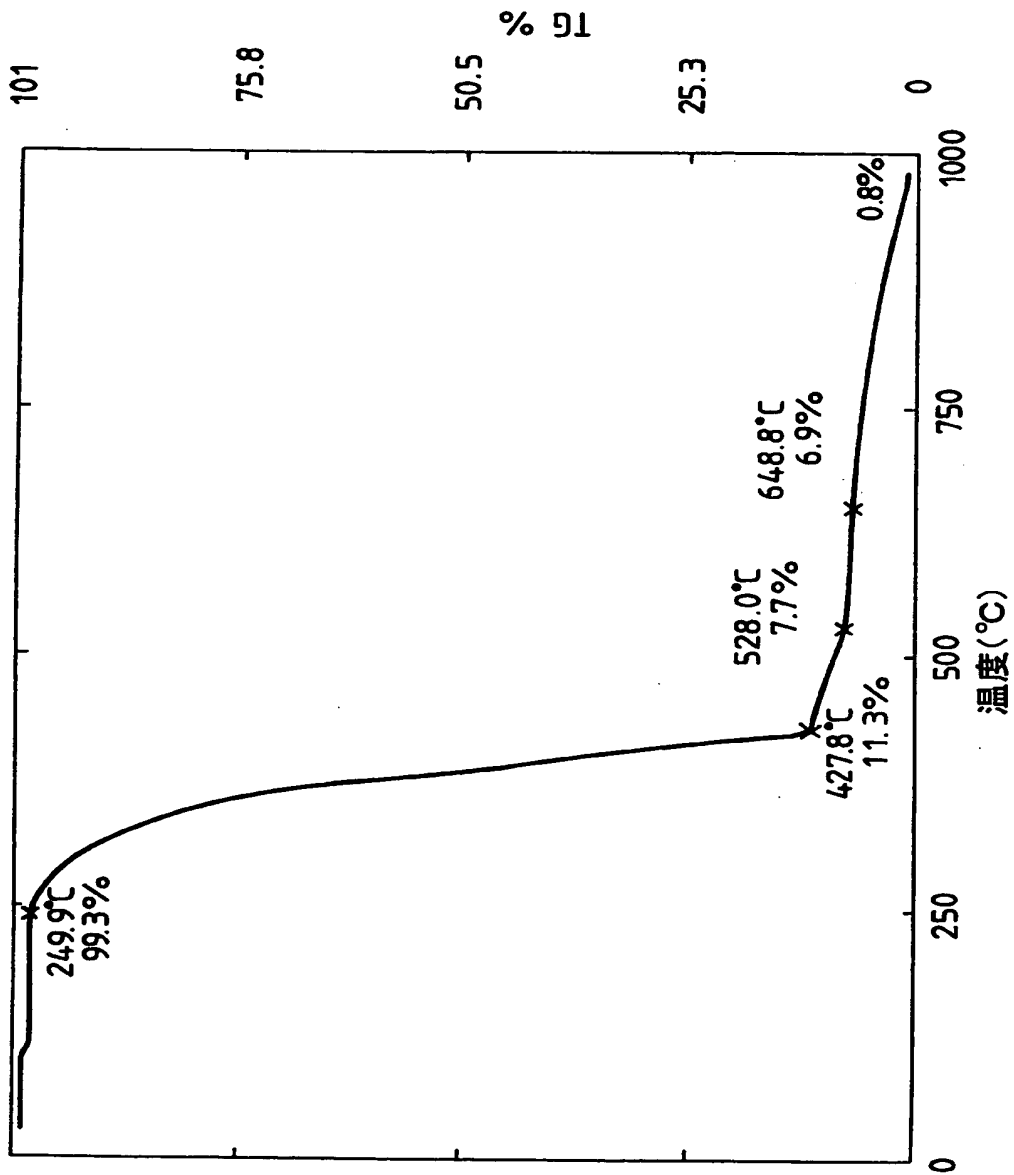
【図 5】



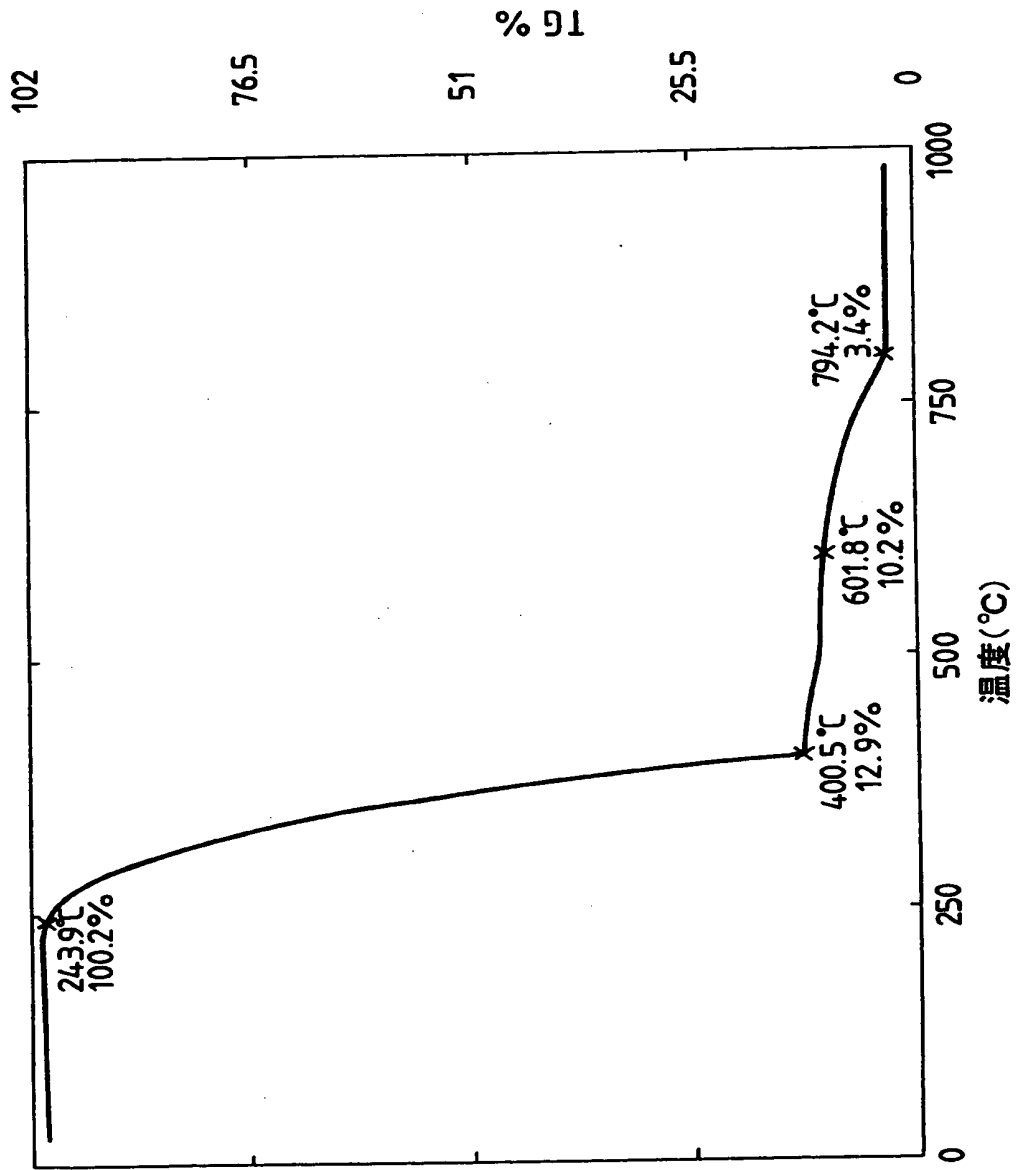
【図 6】



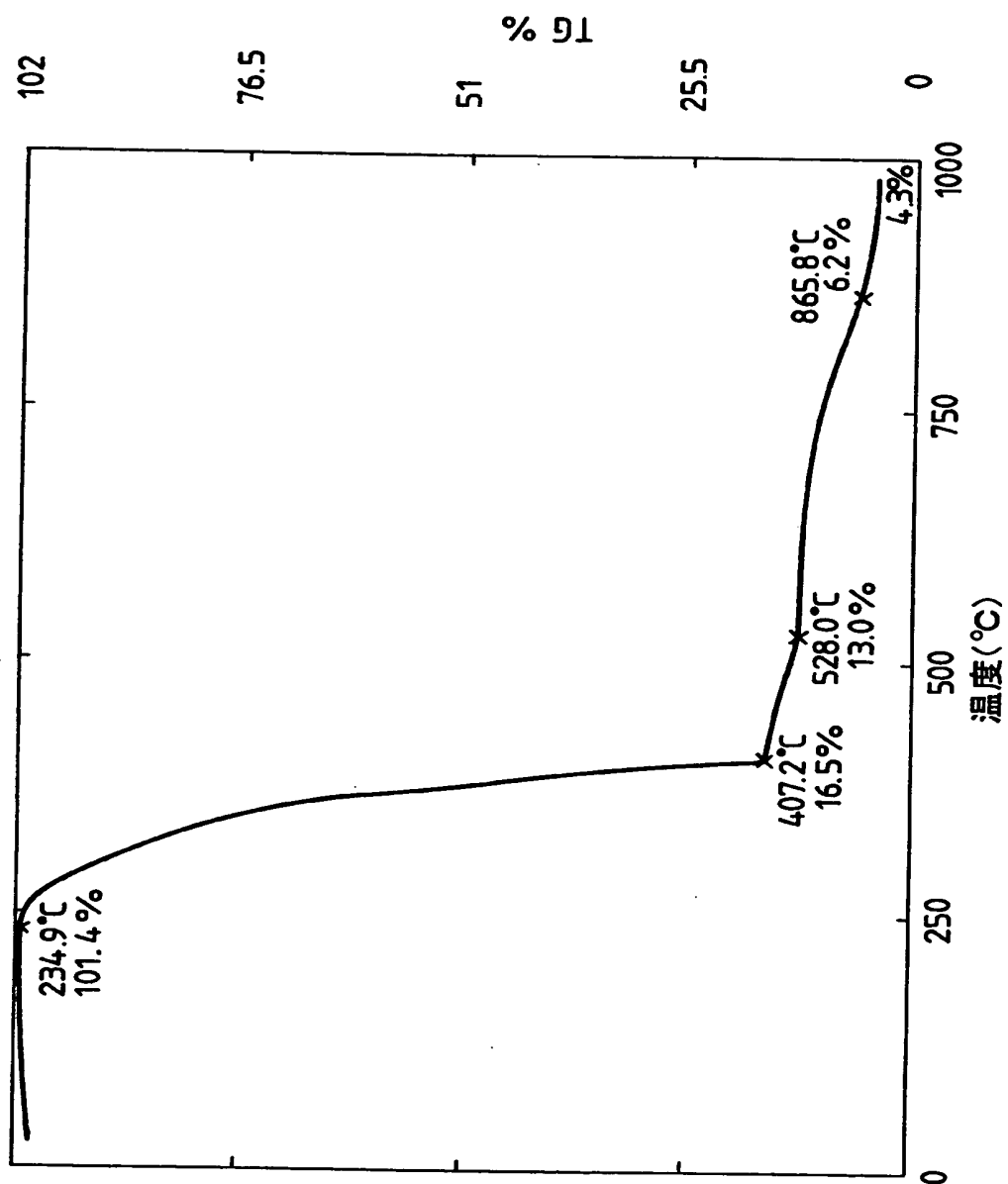
【図 7】



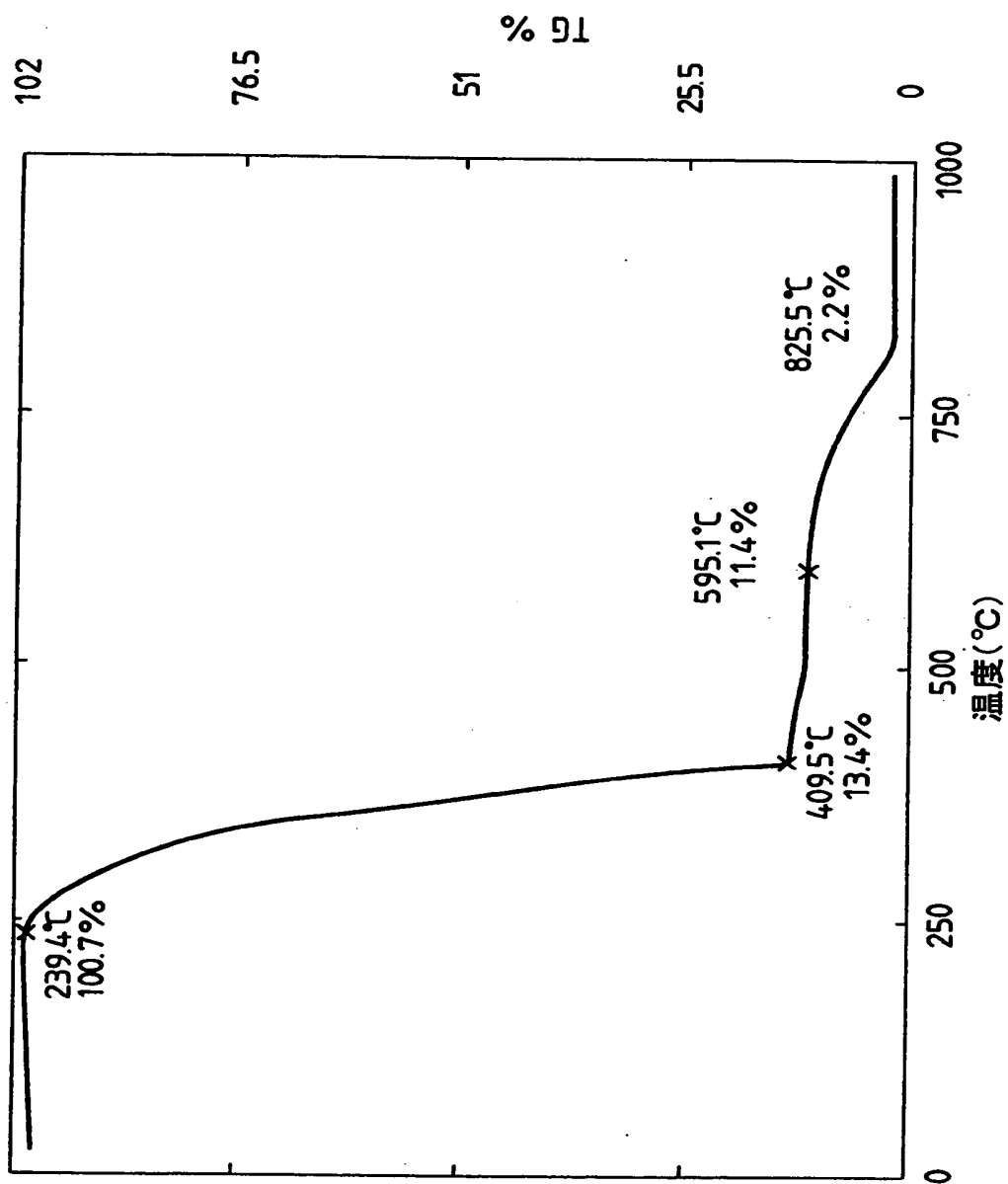
【図 8】



【図 9】



【図 10】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 導電性フィラーの添加量を抑制しつつ、樹脂成形体の導電性を高める

【解決手段】 樹脂成形体は、樹脂材料からなるマトリックスと、マトリックス内に分散された導電性フィラーとを含み、電圧の印加処理が施されている。ここで、導電性フィラーは、例えば、金属材料や炭素材料であり、炭素材料は、例えば炭素繊維および黒鉛繊維のうちの少なくとも一つである。また、印加処理時の電圧は、例えば、1,000V以上でありかつマトリックスの絶縁破壊電圧未満である。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000284]

1. 変更年月日	1990年 8月 8日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
氏 名	大阪瓦斯株式会社

